

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)

PCT

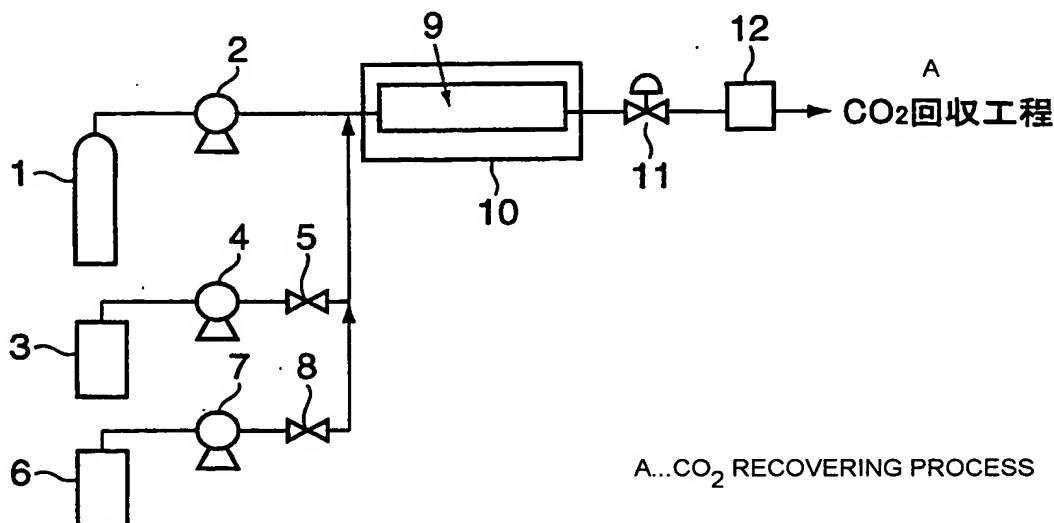
(10) 国際公開番号
WO 2004/042810 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/304, B08B 7/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014045
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 4 日 (04.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-320941 2002 年 11 月 5 日 (05.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県 神戸市中央区 脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 薫 (MA-SUDA, Kaoru) [JP/JP]; 〒651-2271 兵庫県 神戸市西区 高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP). 飯島 勝之 (IIJIMA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒651-2271 兵庫県 神戸市西区 高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒530-0005 大阪府 大阪市北区 中之島2丁目2番2号ニチメンビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR CLEANING MICROSTRUCTURE

(54) 発明の名称: 微細構造体の洗浄方法

A...CO₂ RECOVERING PROCESS

(57) Abstract: A method for cleaning a microstructure wherein a pollutant such as a remainder of a resist is efficiently removed without causing damage to a substance such as a low-k film which is necessary for a semiconductor wafer. A cleaning method for removing a substance adhering to a microstructure wherein a cleaning agent composition essentially containing carbon dioxide and a cleaning component is fluidized and brought into contact with the microstructure under a high pressure is characterized by using a hydrogen fluoride as the cleaning component.

(57) 要約: 本発明の目的は、特に Low-k 膜等の半導体ウエハにとって必要な物質に対してダメージを与えることなく、レジスト残渣等の汚染物質を効率よく除去することのできる微細構造体の洗浄方法を提供することにある。本発明の特徴は、二酸化炭素と洗浄成分を必須的に含む洗浄剤組成物を、高圧下で流体状にして微細構造体と接触させることにより微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、前記洗浄成分としてフッ化水素を用いるところにある。

WO 2004/042810 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

微細構造体の洗浄方法

技術分野

本発明は、半導体ウエハのような表面に微細な凹凸（微細構造表面）を有する構造体に対する洗浄方法に関し、例えば半導体製造プロセスにおけるレジスト残渣等を半導体ウエハから剥離除去するための洗浄方法に関するものである。

背景技術

半導体製造プロセスの中では、レジストを用いてパターン形成する工程が多用されているが、エッチング後、マスクングの役目を果たした後の不要となったレジストは、酸素プラズマ等でアッシング（灰化）することにより除去される（アッシング工程）。アッシング工程の後には、エッチング工程での残存物や、アッシング工程でも除去できなかったレジスト残渣等の汚染物質をウエハ表面から剥離・除去するための洗浄工程が必要となる。この洗浄工程は、アッシング工程の後だけでなく、半導体製造プロセスに頻出する重要工程である。

近年では、洗浄工程において、低粘度で浸透力に優れた液化または超臨界（以下、「高圧」で代表する）の二酸化炭素を洗浄液やリンス液の媒体として使用する検討がなされている。水を媒体とするウェット洗浄に比べ、高圧二酸化炭素は、微細なパターンの間への浸透力に優れて洗浄効果が高い上に、気液界面を生じさせずに乾燥できるため毛管力でパターンを倒すおそれがない。

しかし、高圧二酸化炭素は低粘度溶媒として機能するものの、汚染物質に対する溶解力が不十分であり、単独では洗浄力が不足する

。そこで、本発明者等は、高圧二酸化炭素に洗浄成分として塩基性物質を加えると共に、この塩基性物質等を溶解させるための相溶化剤としてアルコールを加えて洗浄する方法を発明し、既に出願した（特開 2 0 0 2 - 2 3 7 4 8 1 号）。

しかしながら本発明者等がさらに検討したところ、最近、多用されるようになってきた低誘電率層間絶縁膜（Low-k 膜）が形成されている半導体ウエハを、塩基性物質が含まれる超臨界流体を用いて洗浄した場合、ウエハの品質が低下してしまうという問題が発生した。この問題は、レジスト残渣を除去する能力の高い洗浄成分ほど頻出している。これは洗浄成分が、レジスト残渣と類似する構成の Low-k 膜をエッチングしてしまうために、ダメージを Low-k 膜に与えて、微細パターンの形状を変えることに起因すると考えられる。

そこで本発明では、特に Low-k 膜等の半導体ウエハにとって必要な物質に対してダメージを与えることなく、レジスト残渣等の汚染物質を効率よく除去できる微細構造体の洗浄方法を提供することを課題として掲げた。

発明の開示

本発明法は、二酸化炭素と洗浄成分を必須的に含む洗浄剤組成物を高圧下で流体状にして微細構造体と接触させることにより微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、前記洗浄成分としてフッ化水素を用いるところに要旨を有する。高圧の流体状二酸化炭素の浸透力とフッ化水素の高い洗浄力によって、パターン倒壊等の不都合を起こさずに、レジスト残渣等の汚染物質を効率よく除去することができるようになった。

洗浄剤組成物中のフッ化水素の濃度が 0.0001 ~ 0.5 質量

%であると、Low-k膜に対するダメージを小さく、かつ洗浄効率を高くできるため、本発明法の好ましい実施態様である。また、装置に対する腐食を抑制できるので、装置の長寿命化の点でも好ましい。

常温で気体のフッ化水素を気体のまま高圧容器へ供給して高圧二酸化炭素と混合する方法も採用可能であるが、フッ化水素酸を高圧二酸化炭素と混合することにより上記洗浄剤組成物を調製する方法では、洗浄剤組成物中のフッ化水素濃度を低いレベルに制御するのが容易となる。

フッ化水素酸を用いる場合には、洗浄剤組成物中の水の濃度を0.0001～0.5質量%に調整することが好ましい。Low-k膜等に対するダメージをより一層小さくすることができる。

洗浄剤組成物は、さらにアルコールを1質量%以上含んでいることが好ましい。特にダメージを受けやすいLow-k膜が形成されている微細構造体を洗浄する場合、アルコール類がLow-k膜を保護して、ダメージを小さくするからである。

なお、本発明には、本発明の洗浄方法によって洗浄された微細構造体も含まれる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の洗浄方法の対象は微細構造体であり、例えばアッシング後のレジスト残渣等の汚染物質が微細な凹凸近傍に付着している半導体ウエハが代表例として挙げられる。

レジスト残渣は、レジストポリマーがアッシング工程を経て無機ポリマー化されたものや、エッチングガスのフッ素によって変性されたもの、あるいは、反射防止膜に用いられたポリイミド等の変性体等からなると考えられている。本発明法は、このようなアッシング後のレジスト残渣を除去するのに好適である。もちろん、本発明の洗浄方法は、レジスト残渣を除去する場合に限られず、半導体ウエハ製造プロセス中で、レジスト残渣以外の除去すべき物質がウエハ上に存在している場合にも適用可能である。例えば、アッシング前のレジストやインプラ後のレジスト等を除去する際や、平坦なウエハ表面上に微細凸部として存在するCMP後の残渣等を半導体ウエハ表面から除去する際にも、本発明の洗浄方法を好適に利用できる。

本発明法は、特に、Low-k膜のような洗浄工程でダメージを受けやすい膜が形成された半導体ウエハに適用することが望ましい。適用対象のLow-k膜は、比誘電率が3.0程度以下のものであり、例えば、ハイブリッド型MSQ（メチルシルセスキオキサン）系のLow-k膜（例えば、JSR社の「JSR LKD」シリーズ等）、CVD法によるSi系Low-k膜（例えば、Applied Materials社の「Black Diamond」等）、有機系Low-k膜（例えば、ダウ・ケミカル社の「SiLK」（登録商標）、ハネウェル社の「FLARE」（登録商標））等が挙げられる。Low-k膜は、スピノン方式で形成されたもの、CVD法で形成されたもの等、いずれでも構わない。また、多孔質膜（ポーラスタイプ）であっても、本発明法であればポア内に不純物を残すことがないため、好ましく適用できる。なお、本発明法は、このようなダメージを受けやすい膜が形成されていない半導体ウエハに対して適用することも可能である。

さらに、本発明法の洗浄対象の微細構造体は、半導体ウエハに限定されず、金属、プラスチック、セラミックス等の各種基材の表面に微細なパターンが形成されていて、除去すべき物質がその表面に付着もしくは残留しているような洗浄対象物であれば、本発明の洗浄方法の対象とすることができる。

本発明の洗浄方法は、高圧の二酸化炭素だけでは洗浄力が不十分である点を考慮して、フッ化水素を洗浄成分として採用したものである。ここで、二酸化炭素を高圧の流体状として利用するのは、高圧の二酸化炭素は拡散係数が高く、溶解した汚染物を媒体中に容易に分散させることができるためであり、さらに高圧にして超臨界流体にした場合には、気体と液体の中間の性質を有するようになって、高圧の二酸化炭素が微細な凹部内にもより一層浸透しやすくなるためである。ここで、高圧とは5 MPa以上を意味し、超臨界二酸化炭素とするには31℃、7.1 MPa以上とすればよい。ただし、5 MPa以上で20℃以上であれば、二酸化炭素はガス流体状となり、洗浄用媒体として十分な浸透力を示すことから、この条件で洗浄しても構わない。

本発明法では、高圧二酸化炭素と洗浄成分としてのフッ化水素（HF）を必須的に含む洗浄剤組成物を用いる。HFは、これまでも、半導体ウエハのウエット洗浄やドライ洗浄の洗浄剤として用いられているが、ウエット洗浄では1質量%程度の高濃度のフッ化水素酸が用いられており、取扱い性が悪い。また、ドライ洗浄では、HFガスによってLow-k膜がエッチングを受けてエッチング残渣によるパーティクルが発生し、水を用いたリンス工程が必要となる。このリンス工程で用いられる水によって、Low-k膜自体がダメージを受けたり、ポラス（多孔質）Low-k膜であれば微細ポア中に水が残存して誘電率が高くなる等の悪影響が知られていた

。しかし、本発明法では、HFを高圧二酸化炭素と組み合わせること、洗淨剤組成物中のHF濃度を低くしてLow-k膜に対するダメージを抑えても、高圧二酸化炭素の有する優れた浸透力が洗淨能力を高めるため、効率のよい洗淨が可能となった。

HFは、洗淨剤組成物100質量%中、0.0001～0.5質量%とすることが好ましい。洗淨能力を良好に発揮させ、且つLow-k膜等のダメージを受けやすい膜に対するダメージをなるべく小さくするためには、上記範囲に調整する必要がある、0.5質量%を超えてHFを存在させると、Low-k膜に対するダメージが避けられない。より好ましい上限は0.2質量%である。なお、Low-k膜に対するダメージとは、洗淨工程で、Low-k膜そのものがエッチングされて目減りしたり、エッチングによって生じた新たな残渣が洗淨工程後もウエハの上に残存してしまうことを意味する。

HFの量が少ないほど、上記ダメージは小さくなるが、0.0001質量%以上存在していないと、洗淨に時間がかかるというデメリットがあるので、下限は0.0001質量%が好ましい。より好ましい下限は0.0002質量%、さらに好ましい下限は0.0001質量%である。

上記HFを高圧二酸化炭素に対し気体状で供給することで、本発明の洗淨剤組成物を得ることができる。

また、HFの水溶液であるフッ化水素酸を高圧二酸化炭素と混合することで洗淨剤組成物を調製してもよい。フッ化水素酸を用いれば、洗淨剤組成物中のHFの濃度をかなり低くする場合でも、フッ化水素酸としての二酸化炭素への供給量を考慮すればよいので、HFそのものを気体状で供給する場合に比べて、供給量の制御が容易となるというメリットがある。さらに、後述するアルコールとフッ

化水素酸を混合して二酸化炭素に供給すれば、HF供給量の制御が一層容易となる。すなわち、フッ化水素酸は、だいたい50質量%の水溶液として工業的に入手可能なので、これにアルコールを混合して1～5質量%程度にまでHF濃度を薄めておけば、高圧二酸化炭素と混合される段階ではHFはさらに希釈されることとなり、上記した好ましいHF濃度に調製するのが容易となるのである。フッ化水素酸を用いて洗浄剤組成物を調製するときに、洗浄剤組成物100質量%中に占める水の量は0.0001～0.5質量%であることが好ましい。

ダメージを受けやすいLow-k膜が形成されている半導体ウエハを洗浄する場合は、洗浄剤組成物にアルコールを併存させることが好ましい。アルコールは、HFの洗浄作用を和らげて、Low-k膜に対するダメージを小さくする作用を有しているためである。また、アルコールは、フッ化水素酸に含まれる水や、二酸化炭素に溶けにくい汚染物質を二酸化炭素に溶け易くする相溶化剤的效果も発揮する。このようなLow-k膜保護作用や相溶化剤的效果を発揮させるには、アルコールは洗浄剤組成物中に1質量%以上含まれていることが好ましい。より好ましい下限は2質量%である。上限は特に限定されないが、アルコールの量を多くすると、洗浄媒体である高圧二酸化炭素量が減って、高圧二酸化炭素に由来する優れた浸透力を発揮しにくくなるため、20質量%以下とすることが好ましく、10質量%以下とすることがさらに好ましい。なお、アルコールは洗浄工程が終了した後の第1リンス工程にも利用できる。

アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げ

られる。

以上のように本発明法で用いる洗浄剤組成物は、二酸化炭素とHFを必須的に含み、好ましい実施態様としては、二酸化炭素、フッ化水素酸およびアルコールを含むものであるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の化合物が含まれていてもよい。

次に、上記洗浄剤組成物を用いて微細構造体を洗浄するための具体的な方法を図面を用いて説明する。図1は、本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例である。1は液化二酸化炭素ポンプ、2は二酸化炭素送液ポンプ、3は洗浄成分タンク（フッ化水素酸とアルコールの混合液を、以下便宜上「洗浄成分」という）、4は洗浄成分送液ポンプ、5は切り替えバルブ、6はリンス成分タンク、7はリンス成分送液ポンプ、8は切り替えバルブ、9は高圧容器、10は恒温槽である。この図1では、洗浄成分としてフッ化水素酸とアルコールの混合液を供給する方法を採用しており、洗浄成分タンク3には、フッ化水素酸とアルコールの混合液が、リンス成分タンク6にはアルコールが貯蔵されているものとする。なお、洗浄成分タンク3にはフッ化水素酸のみを貯蔵しておき、アルコールは必要に応じてリンス成分タンク6から別途供給するように構成してもよい。さらに、フッ化水素酸の代わりにHFを気体状で高圧容器9へと供給するように構成してもよい。

図1に示す装置で洗浄工程を実施する際には、まず、洗浄対象物を高圧容器9の中に入れる。次いで、二酸化炭素ポンプ1から、ポンプ2で二酸化炭素を高圧容器9へと供給して圧力を調整しながら、恒温槽10により高圧容器9を所定の温度に設定する。恒温槽10に代えて、高圧容器9として加熱装置付きのものを用いても良い。次いで、洗浄成分をそれぞれのタンク3および6から、ポンプ4および7を用いて高圧容器9へ導入することにより、洗浄工程が始

まる。このとき、二酸化炭素、洗浄成分の送給は、連続的に行うものでも、所定の圧力に達した段階で送給を止める（あるいは送給を止めて循環させる）バッチ式であっても、いずれでも良い。

洗浄工程は、20～120℃で行う。20℃よりも低いと、洗浄が終了するのに時間がかかり、効率が低くなる。超臨界二酸化炭素とするのであれば31℃以上とする。120℃を超えても洗浄効率の向上が認められない上、エネルギー的に無駄である。より好ましい温度の上限は100℃、さらに好ましい上限は80℃である。圧力は、5～30MPaが好ましく、より好ましくは7.1～20MPaで行うとよい。洗浄に要する時間は、洗浄対象物の大きさや洗浄対象物に付着している汚染物質の量等に応じて適宜変更すればよいが、洗浄時間を長くするとLow-k膜のダメージが大きくなる上に、効率的でないため、一般的なウエハ1枚であれば3分以下が好ましく、2分以下がより好ましい。

洗浄を行った後は、リンス工程を行う。リンス工程では、レジスト残渣等が混在する洗浄後の溶液を、いきなり二酸化炭素のみと混合すると、溶液中から汚染物質が析出したり、洗浄工程で生じたパーティクルが微細構造体表面に残存することが考えられる。そのため、洗浄後にはまず二酸化炭素とアルコールとの混合物を前記溶液と混合する第1リンス工程を行う。洗浄工程から第1リンス工程への切り替え時に、高圧容器内でバックミキシングによって液組成が変化し得る可能性があるが、アルコールと二酸化炭素の混合物を第1リンス液として用いると、この液組成変化を少なくでき、溶解度の変化を小さくできるため、洗浄成分の析出等の不都合を回避することができる。この点で、洗浄成分に混合したアルコールと、リンス工程で用いるアルコールは同じアルコールを用いることが好ましい。

第 1 リンス工程では、洗浄成分の送給を切り替えバルブ 5 によって止め、二酸化炭素とアルコールとを高圧容器 9 へ導入しながら、導入量に応じて（流量計 1 2 をチェックしても良い）、洗浄後の溶液を高圧容器 9 から導出させればよい。またこの工程中、切り替えバルブ 8 を用いて、徐々にまたは段階的に、アルコールの送給量を低減させ、最終的には二酸化炭素のみを高圧容器 9 に充填させる（第 2 リンス工程）ことが好ましい。二酸化炭素のみにする方が、洗浄対象物の乾燥が容易だからである。洗浄工程およびリンス工程で導出された液体は、例えば気液分離装置等からなる二酸化炭素回収工程において、ガス状二酸化炭素と、液状成分とに分離できるので、各成分を回収して再利用することが可能である。

リンス工程終了後は、圧力調整弁 1 1 によって、高圧容器 9 の内部を常圧にすると、二酸化炭素は、ほとんど瞬時に気体になって蒸発するので、基板等の洗浄対象物は、その表面にシミ等が生じることもなく、また、微細パターンが破壊されることもなく、乾燥する。

なお、上記図 1 の装置は、最も簡単な構成の例であり、公知の手段で装置構成を変えても構わない。

実施例

以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

実験例 1

S i ウエハ上に、スピンオン方式で、有機シリコン系 M S Q 原料を塗布・加熱して、M S Q 系ポーラス L o w - k 膜を形成した。その上に A r F 用のフォトレジストによってパターンを作り、露光

・現像して、ラインとスペース（幅 130 nm）が交互に現れるレジストパターンと、約 10 μ m 角の広幅のパターンからなるウエハサンプルを作成した。フッ素系ガスでエッチングして Low-k 膜にパターンを作った後、水素プラズマでアッシング処理を施してレジストの除去を行った。アッシング処理後にウエハ表面を観察したところ、レジストが塗布されていたライン上と、広幅パターンの上にレジスト残渣が認められた。

図 1 に示した装置を用いて、このアッシング処理後のサンプルを高圧容器 9 の中へ置き、高圧容器 9 の蓋を閉じ、液化二酸化炭素ポンプ 1 から、ポンプ 2 で二酸化炭素を高圧容器 9 へと供給して、表 1 に示した所定の圧力となるように調整しながら、恒温槽 10 により高圧容器 9 を表 1 に示した所定温度に保持した。ついで、表 1 に示した組成となるように、洗浄成分をタンク 3 からポンプ 4 を用いて高圧容器 9 へと導入し、高圧容器 9 の内部の圧力を表 1 に示した所定の圧力になるように圧力調整弁の開閉を行った。表 1 に示した組成と時間の洗浄工程を行い、洗浄成分として用いたアルコール（5 質量％）と二酸化炭素による第 1 リンス工程と、二酸化炭素のみの第 2 リンス工程を行った後、ポンプ 2 を停止し、圧力調整弁 11 を開けて高圧容器 9 内の圧力を常圧に戻し、ウエハを取り出した。

なお、表 1 中、EtOH はエタノールを、IPA はイソプロパノールを、MeOH はメタノールを表し、これらのアルコール量は、洗浄液 100 質量％のうちの CO₂、HF および H₂O 以外の残部である。また、Run No. 17 ではアルコールを使用しなかった。

洗浄によるレジスト残渣の除去度合いと、Low-k 膜のダメージ（エッチングされたことによるラインパターン幅の変化）と、Low-k 膜がエッチングされたことによって新たな残渣が生じたか

否かを、走査型電子顕微鏡で5万倍で観察し、下記基準で判断して結果を表1に併記した。

〔洗浄性（レジスト残渣の除去性）〕

○：残渣がどこにも認められない

△：ライン上または広幅パターンのどちらかの残渣が一部認められる

×：いずれの残渣も除去されていない

〔Low-k膜のダメージ〕

○：ライン幅の変化が処理前に比べて5%未満の減少に留まっている

△：ライン幅の変化が処理前に比べて5%以上減少しているがパターンは倒れていない

×：エッチングが進みすぎて、ラインパターンが倒壊している

〔Low-k膜の残渣〕

○：あらたな残渣が発生していない

×：Low-k膜がエッチングされて残渣が生じている。

表 1

Run	操作条件		洗浄剤組成物 (質量%)				洗浄 時間 (分)	評価結果		
	温度 (°C)	圧力 (MPa)	CO ₂	HF	H ₂ O	アルコール		洗浄性	Low-k膜 ダメージ	残渣
1	40	15	95	0.05	0.05	EtOH	4.9	○	○	○
2	50	15	95	0.05	0.05	EtOH	4.9	○	○	○
3	60	15	95	0.05	0.05	EtOH	4.9	○	○	○
4	80	15	95	0.05	0.05	EtOH	4.9	○	△	○
5	40	10	95	0.05	0.05	EtOH	4.9	○	○	○
6	50	10	95	0.05	0.05	EtOH	4.9	○	○	○
7	50	15	95	0.05	0.05	IPA	4.9	○	○	○
8	50	15	95	0.05	0.05	MeOH	4.9	○	○	○
9	50	15	95	0.001	0.001	EtOH	4.998	△	○	○
10	50	15	95	0.02	0.02	EtOH	4.96	○	○	○
11	50	15	95	0.05	0.05	EtOH	4.9	○	○	○
12	50	15	95	0.05	0.05	EtOH	4.9	○	○	○
13	50	15	95	0.05	0.05	EtOH	4.9	○	△	○
14	50	15	90	0.05	0.05	EtOH	9.9	○	○	○
15	50	15	98	0.05	0.05	EtOH	1.9	○	○	○
16	50	15	98	0.02	0.02	EtOH	1.96	○	○	○
17	50	15	99.9	0.05	0.05	—	—	○	△	○
18	50	15	95	0.05	0.5	EtOH	4.45	○	△	○

実験例 2（比較用）

洗浄成分として、フッ化水素酸に変えて、テトラメチルアンモニウムフルオリド（TMAF）を用いた洗浄実験（Run No. 19～20）を実験例 1 と同様に行った。その結果を表 2 に示す。

表 2

	操作条件		洗浄剤組成物 (質量%)			洗浄 時間 (分)	評価結果		
	温度 (°C)	圧力 (MPa)	CO ₂	TMAF	アルコール		洗浄性	ダメージ	Low-k膜 残渣
Run									
19	50	15	95	0.013	EtOH 4.987	1	○	○	×
20	50	15	95	0.013	EtOH 4.987	3	○	×	×

実験例 3（誘電率）

S i ウエハ上に、スピノン方式で、有機シリコン系MSQ原料を塗布・加熱して、MSQ系ポーラスLow-k膜（誘電率 $k = 2.5$ ）を形成した。操作温度 50°C 、圧力 15MPa 、 CO_2 95質量%、 HF 0.01質量%、 H_2O 0.01質量%、エタノール残部からなる洗浄剤組成物を用い、ポーラスLow-k膜積層ウエハの洗浄処理を1分間行った。洗浄後、ポーラスLow-k膜にAlを蒸着して誘電率を測定したところ、誘電率 k は2.5であった。

別途、ポーラスLow-k膜積層ウエハをフッ化アンモニウム水溶液（濃度約10%の市販の水溶液系剥離液）で1分間ウェット洗浄した後、超純水でリンスし、室温で窒素をブローしながらスピノ乾燥を行った。上記と同様に誘電率を測定したところ、誘電率 k は2.7であった。

実験例 4（エッチングレート）

Low-k膜に対するダメージについての実験を行うため、実験例3と同様に形成したポーラスMSQ系スピノン膜積層ウエハを用いて、表3に示すように、TMAF系（RunNo. 21；比較用）、本発明例（RunNo. 22～23）についての洗浄実験を行った。洗浄実験前の膜厚を 5000\AA 程度形成しておき、洗浄前と洗浄後の膜厚を光学式膜厚計で測定し、膜の減少量を洗浄時間で割った値をエッチングレートとした。表3には、TMAF系（RunNo. 21）におけるエッチングレート（膜の減少量を洗浄時間で割った値）を100としたときの相対値を示した。さらに、Low-k膜としてMSQ系CVD膜（Applied Materials社の「Black Diamond」を使用）または有機系スピノン膜（ダウ・ケミカル社の「SiLK」（登録商標）を使用）をそれぞれ積層したウエハについても洗浄実験を行い（RunNo. 24～25）、結果を表3に併記した。

表 3

Run	操作条件		洗浄剤組成 (質量%)				洗浄 時間 (分)	Low-k膜	エッチング レート (相対値)
	温度 (°C)	圧力 (MPa)	CO ₂	TMAF	アルコール				
21	50	15	95	0.013	EtOH	4.987	3	ポーラスMSQ スピノン膜	100
Run	操作条件		洗浄剤組成 (質量%)				洗浄 時間 (分)	Low-k膜	エッチング レート (相対値)
	温度 (°C)	圧力 (MPa)	CO ₂	HF	H ₂ O	アルコール			
22	50	15	95	0.05	0.05	4.95	10	ポーラスMSQ スピノン膜	<5
23	50	15	95	0.025	0.025	4.975	10	ポーラスMSQ スピノン膜	<5
24	50	15	95	0.05	0.05	4.95	10	MSQ系 CVD膜	<5
25	50	15	95	0.05	0.05	4.95	10	有機系 スピノン膜	<5

産業上の利用可能性

本発明の洗浄方法によれば、高圧の流体状二酸化炭素の浸透力とフッ化水素の高い洗浄力によって、パターン倒壊等の不都合を起こさずに、レジスト残渣等の汚染物質を効率よく除去することができるようになった。

請求の範囲

1. 二酸化炭素と洗浄成分を必須的に含む洗浄剤組成物を、高圧下で流体状にして微細構造体と接触させることにより微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、

前記洗浄成分としてフッ化水素を用いることを特徴とする微細構造体の洗浄方法

2. 洗浄剤組成物中のフッ化水素の濃度が0.0001～0.5質量%である請求項1に記載の洗浄方法。

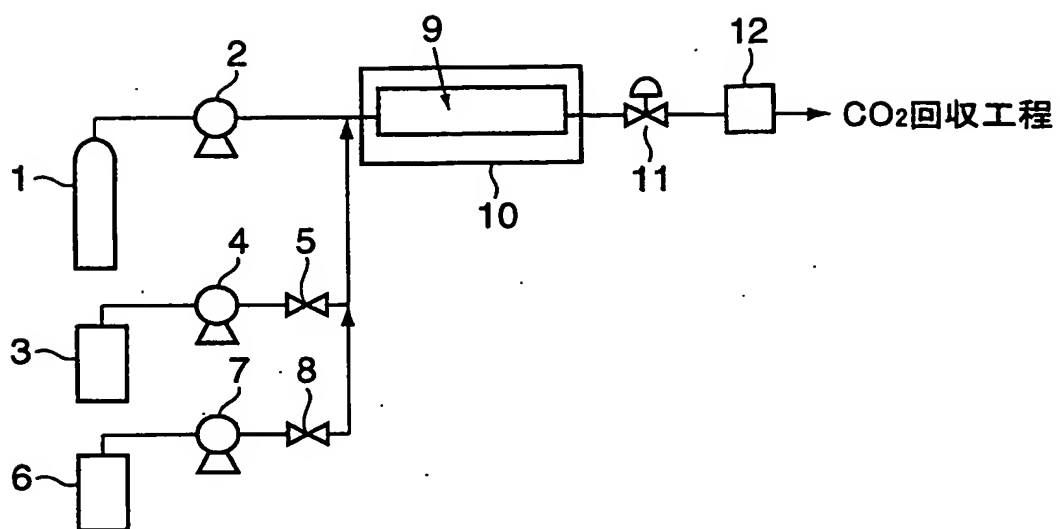
3. フッ化水素酸を高圧二酸化炭素と混合することにより上記洗浄剤組成物を調製するものである請求項1に記載の洗浄方法。

4. 洗浄剤組成物中の水の濃度を0.0001～0.5質量%に調整するものである請求項3に記載の洗浄方法。

5. 洗浄剤組成物がさらにアルコールを1質量%以上含んでいる請求項1に記載の洗浄方法。

6. 請求項1に記載の洗浄方法によって洗浄されたことを特徴とする微細構造体

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/304, B08B7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/304, B08B7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 01/82368 A2 (TOKYO ELECTRON LTD.), 01 November, 2001 (01.11.01), Page 10, lines 9 to 12; 25 to 26 & US 2002/0001929 A1 & EP 1277233 A & JP 2003-534646 A page 2, lines 8 to 10, 21 to 23	1-4, 6 5
Y	WO 02/80233 A2 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKOSHO), 10 October, 2002 (10.10.02), Page 14, line 14 & JP 2002-237481 A page 2, column 1, line 20	5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 February, 2004 (03.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304 B08B7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304 B08B7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940年-1996年

日本国公開実用新案公報 1971年-1996年

日本国登録実用新案公報 1994年-2004年

日本国実用新案登録公報 1996年-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 01/82368 A2 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 200 1. 11. 01, 第10頁, 第9~12行, 第25~26行 & US 2002/0001929 A1 & EP 1277233 A & JP 2003-534646 A, 第2頁, 第8-10行, 第21-23行	1-4, 6 5
Y	WO 02/80233 A2 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) 2002. 10. 10, 第14頁, 第14行 & JP 2 002-237481 A, 第2頁, 第1欄, 第20行	5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 04

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

栗山 卓也



3 K

9628

電話番号 03-3581-1101 内線 3332